

**FILM ADHESIVE HAVING HIGH THERMAL CONDUCTIVITY AND BONDABLE BY HOT MELT BONDING**

Patent Number: JP5117596  
Publication date: 1993-05-14  
Inventor(s): TAKEDA TOSHIRO; others: 02  
Applicant(s):: SUMITOMO BAKELITE CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP5117596  
Application JP19910281806 19911029  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09J7/00 ; C09J179/08  
EC Classification:  
Equivalents:

10

**Abstract**

**PURPOSE:**To obtain the subject adhesive keeping high adhesiveness even at a molten solder temperature by using a polyimide derived from 4,4'-oxydiphthalic acid dianhydride, etc., and 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene, etc., and a filler having a specific thermal conductivity as essential components.

**CONSTITUTION:**The objective adhesive is produced by reacting an acid component containing (A) 4,4'-oxydiphthalic acid dianhydride and (B) other acid dianhydride (e.g. pyromellitic dianhydride) with a diamine component containing (C) 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene and (D) other diamine component (e.g. 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl) (at least one of the components A and C is used as essential component) at a molar ratio  $(A+C)/(A+B+C+D)$  of 0.5-1.0 and  $(A+B)/(C+D)$  of 0.8-1.2 to obtain a polyimide resin having an imidation degree of  $\geq 80\%$ , compounding the obtained polyimide resin with 30-90wt.% (based on the resin) of a filler having a thermal conductivity of  $\geq 5.0[W/(m.k)]$  and forming the mixture in the form of a film.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-117596

(43)公開日 平成5年(1993)5月14日

|                          |       |          |     |        |
|--------------------------|-------|----------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. <sup>3</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号   | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 9 J 7/00             | J H K | 6770-4 J |     |        |
| 179/08                   | J G E | 8830-4 J |     |        |

10

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

|          |                  |         |  |
|----------|------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平3-281806      | (71)出願人 | 000002141<br>住友ベークライト株式会社<br>東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 |
| (22)出願日  | 平成3年(1991)10月29日 | (72)発明者 | 竹田 敏郎<br>東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住<br>友ベークライト株式会社内   |
|          |                  | (72)発明者 | 坂本 有史<br>東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住<br>友ベークライト株式会社内   |
|          |                  | (72)発明者 | 竹田 直滋<br>東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住<br>友ベークライト株式会社内   |

(54)【発明の名称】 熱圧着可能な高熱伝導性フィルム状接着剤

(57)【要約】

【構成】 4,4'-オキシジフタル酸二無水物Aモル及び他の酸二無水物成分Bモルを含む酸成分と、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンCモル及び他のジアミン成分Dモルを含むアミン成分とを、4,4'-オキシジフタル酸二無水物又は1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンの少なくともどちらか一方を必須成分とし、 $(A+C)/(A+B+C+D)$ が0.5~1.0、 $(A+B)/(C+D)$ が0.8~1.2の範囲で反応させ、少なくとも80%以上がイミド化されているポリイミド樹脂と、樹脂に対して30~900wt%の熱伝導率5.0[W/(m·K)]以上であるフィラーとからなる熱圧着可能な高熱伝導性フィルム状接着剤。

【効果】 耐熱性に優れ、低温、低圧、短時間で熱圧着作業性が良好な、銅、シリコンなどの金属、セラミックスへの接着性に優れ、室温だけでなく、260℃のような半田浴融温度でも十分な接着強度を有し、かつ優れた熱放散性を有するフィルム状接着剤を得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 4,4'-オキシジフタル酸二無水物Aモル及び他の酸二無水物成分Bモルを含む酸成分と、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンCモル及び他のジアミン成分Dモルを含むアミン成分とを、4,4'-オキシジフタル酸二無水物又は1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンの少なくともどちらか一方を必須成分とし、 $(A+C)/(A+B+C+D)$ が0.5~1.0、 $(A+B)/(C+D)$ が0.8~1.2の範囲で反応させ、少なくとも80%以上がイミド化されているポリイミド樹脂と、樹脂に対して30~900wt%の熱伝導率 $5.0[W/(m\cdot K)]$ 以上であるフィラーとからなる熱圧着可能な高熱伝導性フィルム状接着剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱伝導性及び耐熱性に優れ、熱圧着して用いることのできるフィルム状接着剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、耐熱性の熱圧着可能なフィルム状接着剤はいくつか知られている。例えば、特開平1-282283号公報には、ポリアミドイミド系やポリアミド系のホットメルト接着剤、特開昭58-157190号公報には、ポリイミド系接着剤によるフレキシブル印刷回路基板の製造法、特開昭62-235382号及び特開昭62-235383号公報には、熱硬化性のポリイミド系フィルム状接着剤に関する記述がなされている。ところが、ポリアミド系やポリアミドイミド系樹脂は、アミド基の親水性のために吸水率が大きくなるという欠点を有し、信頼性を必要とするエレクトロニクス用途としての接着剤に用いるには限界があった。またその他の公報に記載されているフィルム状接着剤の熱圧着条件は、275℃、50kgf/cm<sup>2</sup>、30分間が標準であり、熱や圧力に鋭敏な電子部品や、量産性を必要とされる用途のフィルム状接着剤としては必ずしも有利であるとは言えなかった。

【0003】また近年半導体集積回路の集積度が高まるにつれ、ICの熱放散のための手法としてヒートシンクや放熱フィンの利用が検討されているが、これらの放熱構造部とチップ間の接合部分には高熱伝導性の接着剤が必要とされている。これらの高熱伝導性の接着剤は、接着部分にボイド等の空隙が存在すると熱伝導性が大幅にダウンするため、ボイド、泡を内部に巻き込み易い液状の接着剤よりも、熱圧着できるフィルム状接着剤が好ましいとされている。しかしながら、これまで高熱伝導性、高接着性、耐熱性、作業性等を全て満足するフィルム状接着剤はなかった。

【0004】一方で、従来用いられているエポキシ系、フェノール系、アクリル系等の接着剤は、比較的低温、低圧で熱圧着できるという利点を有するが、熱硬化型であるため、ある程度硬化時間を長く設ける必要があっ

た。また熱可塑性樹脂をホットメルト型接着剤として用いることもよく行なわれるが、耐熱性に乏しい欠点を有している。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、耐熱性に優れ、低温、低圧、短時間で熱圧着可能な高熱伝導性フィルム状接着剤を得んとし鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するポリイミド樹脂に、ある熱伝導率以上のフィラーを均一分散させてフィルム化した接着剤が上記の目標を達成し得ることが判り、本発明を完成するに至ったものである。その目的とするところは、熱伝導性、耐熱性及び熱圧着作業性を両立させたフィルム状接着剤を提供するにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、4,4'-オキシジフタル酸二無水物Aモル及び他の酸二無水物成分Bモルを含む酸成分と、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンCモル及び他のジアミン成分Dモルを含むアミン成分とを、4,4'-オキシジフタル酸二無水物又は1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンの少なくともどちらか一方を必須成分とし、 $(A+C)/(A+B+C+D)$ が0.5~1.0、 $(A+B)/(C+D)$ が0.8~1.2の範囲で反応させ、少なくとも80%以上がイミド化されているポリイミド樹脂と、樹脂に対して30~900wt%の熱伝導率 $5.0[W/(m\cdot K)]$ 以上であるフィラーとからなる熱圧着可能なフィルム状接着剤である。

【0007】本発明において用いられる酸二無水物は、4,4'-オキシジフタル酸二無水物（以下ODPAと略す）と他の酸二無水物であるが、ODPA以外の酸二無水物の例を挙げると、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,6,7-テトラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、2,6-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,7-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-テトラクロロナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-p-テルフェニルテ

トラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-p-テルフェニル  
 トラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシ  
 フェニル)-プロパン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボ  
 キシフェニル)-プロパン二無水物、ビス(2,3-ジカルボ  
 キシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2,3-ジカルボキ  
 シフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフ  
 ェニル)メタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニ  
 ル)スルホン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニ  
 ル)スルホン二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェ  
 ニル)エタン二無水物、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェ  
 ニル)エタン二無水物、ペリレン-2,3,8,9-テトラカルボ  
 ン酸二無水物、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二  
 無水物、ペリレン-4,5,10,11-テトラカルボン酸二無水  
 物、フェナンスレン-1,2,7,8-テトラカルボン酸二無水物、  
 フェナンスレン-1,2,6,7-テトラカルボン酸二無水物、  
 フェナンスレン-1,2,9,10-テトラカルボン酸二無水物、  
 シクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、  
 ピラジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ピロリ  
 ジン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-  
 2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物などがあげられる  
 が、これらに限定されるものではない。

【0008】本発明において用いられるジアミン成分  
 は、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン（以下A P  
 Bと略す）と他のジアミンである。他のジアミンは、特  
 に限定されるものではないが、例を具体的に挙げると、  
 3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,6-ジメチ  
 ル-m-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-p-フェニレン  
 ジアミン、2,4-ジアミノメチレン、4,4'-メチレンジ  
 o-トルイジン、4,4'-メチレンジ-2,6-キシリジン、4,4'-  
 -メチレン-2,6-ジエチルアニリン、2,4-トルエンジアミ  
 ン、m-フェニレン-ジアミン、p-フェニレン-ジアミン、  
 4,4'-ジアミノ-ジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノ-ジ  
 フェニルプロパン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルエタン、  
 3,3'-ジアミノ-ジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-ジフ  
 ェニルメタン、3,3'-ジアミノ-ジフェニルメタン、4,4'-  
 -ジアミノ-ジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノ-ジフ  
 ェニルスルフィド、4,4'-ジアミノ-ジフェニルスルホ  
 ン、3,3'-ジアミノ-ジフェニルスルホン、4,4'-ジアミ  
 ノ-ジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノ-ジフェニルエ  
 ーテル、ベンジジン、3,3'-ジアミノ-ビフェニル、3,3'-  
 -ジメチル-4,4'-ジアミノ-ビフェニル、3,3'-ジメトキシ  
 -ベンジジン、4,4'-ジアミノ-p-テルフェニル、3,3'-  
 -ジアミノ-p-テルフェニル、ビス(p-アミノ-シクロヘキ  
 シル)メタン、ビス(p-β-アミノ-ε-ブチルフェニル)エ  
 ーテル、ビス(p-β-メチル-δ-アミノペンチル)ベンゼ  
 ン、p-ビス(2-メチル-4-アミノ-ペンチル)ベンゼン、p-  
 ビス(1,1-ジメチル-5-アミノ-ペンチル)ベンゼン、1,5-  
 ジアミノ-ナフタレン、2,6-ジアミノ-ナフタレン、2,4-  
 ビス(β-アミノ-ε-ブチル)トルエン、2,4-ジアミノ-ト

ルエン、m-キシレン-2,5-ジアミン、p-キシレン-2,5-ジ  
 アミン、m-キシリレン-ジアミン、p-キシリレン-ジアミ  
 ン、2,6-ジアミノ-ピリジン、2,5-ジアミノ-ピリジン、  
 2,5-ジアミノ-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ジアミノ-  
 シクロヘキサン、ピペラジン、メチレン-ジアミン、エ  
 チレン-ジアミン、プロピレン-ジアミン、2,2-ジメチル  
 -プロピレン-ジアミン、テトラメチレン-ジアミン、ペン  
 タメチレン-ジアミン、ヘキサメチレン-ジアミン、2,  
 5-ジメチル-ヘキサメチレン-ジアミン、3-メトキシ-ヘ  
 キサメチレン-ジアミン、ヘプタメチレン-ジアミン、2,  
 5-ジメチル-ヘプタメチレン-ジアミン、3-メチル-ヘプ  
 タメチレン-ジアミン、4,4-ジメチル-ヘプタメチレン-  
 ジアミン、オクタメチレン-ジアミン、ノナメチレン-ジ  
 アミン、5-メチル-ノナメチレン-ジアミン、2,5-ジメチ  
 ル-ノナメチレン-ジアミン、デカメチレン-ジアミン、  
 1,10-ジアミノ-1,10-ジメチル-デカン、2,11-ジアミ  
 ノ-デカン、1,12-ジアミノ-オクタデカン、2,12-ジアミ  
 ノ-オクタデカン、2,17-ジアミノ-アイコサンなどが挙  
 げられる。

【0009】本発明における酸二無水物とジアミンの反  
 応は、公知の方法で行なうことができる。予め、酸二無  
 水物成分あるいはジアミン成分の何れか一方を有機溶剤  
 中に溶解あるいは懸濁させておき、他方の成分を粉末又  
 は液状あるいは有機溶剤に溶解した状態で徐々に添加す  
 る。反応は発熱を伴うため、望ましくは冷却しながら反  
 応系の温度を室温付近に保って実施する。

【0010】酸二無水物成分とジアミン成分のモル比  
 $(A+B)/(C+D)$  は、当量付近、特に0.8~1.2の  
 範囲にあるのが望ましい。何れか一方が多くなり過ぎる  
 と、分子量が高くなり、耐熱性、機械特性が低下する  
 ので好ましくない。室温付近で反応させ、ポリアミド酸  
 を合成した後、加熱あるいは無水酢酸/ピリジン系触媒  
 を用いる等公知の方法によりイミド化を実施することが  
 できる。イミド化率は少なくとも80%以上であることが  
 望ましい。イミド化率が80%よりも低いと後にフィルム  
 化して熱圧着する際にイミド化が進行して水分が発生  
 し、ボイドの原因となって接着強度の低下を招くので好  
 ましくない。

【0011】 $(A+C)/(A+B+C+D)$  の値は、  
 0.5~1.0であることが必要であり、0.5以下であると熱  
 溶解性が低下してしまい、少なくとも300℃以上、ある  
 いは50kgf/cm<sup>2</sup>以上の熱圧着条件が必要となり、量産性  
 の面で好ましくない。0.5以上であれば、250℃以下の温  
 度で、しかも20kgf/cm<sup>2</sup>以下の圧力下、10分以内の短時  
 間で熱圧着でき、良好な接着強度を達成することができ  
 る。

【0012】本発明においては、ODPA又はAPBの  
 少なくともどちらか一方が必須成分として含まれている  
 ことが必要である。ODPAとAPBは、その構造上の  
 特徴により、ポリイミド中に少なくともそのどちらか一

方が上述のモル比を満たすように含まれることによって、熱溶解性に優れ、接着強度も良好であり、耐熱性とバランスにも優れたフィルム状接着剤を得ることができる。特にODPAとAPBの2者のみによる場合、ガラス転移温度が190℃程度で、作業性も良く、特性の優れたものを得ることができる。

【0013】本発明において用いられる有機溶剤は特に限定されるものではないが、均一溶解可能なものならば、一種類或いは二種類以上を併用した混合溶媒であっても差し支えない。この種の溶媒として代表的なものは、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルメトキシアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルフォスホアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ピリジン、ジメチルスルホン、テトラメチルスルホン、ジメチルテトラメチレンスルホン、γ-ブチロラクトン、ジグリム、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ジオキサン、シクロヘキサノン等があり、均一に溶解できる範囲で貧溶媒を揮散調節剤、皮膜平滑剤などとして使用することもできる。

【0014】本発明において用いられる高熱伝導性フィラーは、熱伝導率が $5.0[W/(m \cdot K)]$ 以上であればフィルム状接着剤中に均一分散させると十分な熱伝導性が得られるので好ましく、種類については特に限定されるものではないが、導電性を必要としない場合はフォノン伝導を主体とする絶縁性、半導性セラミックスが好ましい。熱伝導率が $5.0[W/(m \cdot K)]$ 未満の場合は、フィルム状接着層に均一分散させた時に十分な熱伝導性が得られないので好ましくない。

【0015】本発明に用いられる高熱伝導性フィラーの例を挙げると、 $Al_2O_3$ 、BeO、MgO、SiC、TiC、TiN、 $Si_3N_4$ 、AlN、BN、 $ZrB_2$ 、 $MoSi_2$ 、ダイヤモンド等があり、単独あるいは2種以上混合して用いることもできるが、特にこれらに限定されるものではない。形状としては、フレーク状、樹枝状や球状等のものが用いられる。異なる粒径のものを混合して用いてもよい。必要な特性を得るための粒径は、 $0.01 \sim 50 \mu m$ が望ましい。本発明のフィルム状接着剤中のフィラー量は、樹脂に対して30～900wt%の割合であることが望ましい。30wt%未満では十分な熱伝導性が得られないので好ましくなく、900wt%を超えると接着強度が低下するので好ましくない。

【0016】本発明の熱圧着可能な高熱伝導性フィルム状接着剤の使用方法としては、特に限定されるものではないが、通常十分にイミド化されたワニスにフィラーを加えて、ミキサー、三本ロール等を用いて均一分散させた後、必要に応じて希釈し粘度を調整したものを、テフロン等の離型性に優れた基材に塗布した後、加熱処理によって溶剤を揮散させてフィルム化し、基材から剥がして高熱伝導性フィラー含有フィルムを得る。これを被接着体間に挟んだ後、熱圧着する。または予め被着体の上

に塗布した後、加熱処理を施して十分に溶剤を揮散させた後、一方の被着体と合わせて熱圧着することもできる。

【0017】また本発明の接着剤のベース樹脂であるポリイミド樹脂には、必要に応じて各種添加剤を加えることができる。例えば、基材に塗布する際の表面平滑剤、濡れ性を高めるためのレベリング剤や各種界面活性剤、シランカップリング剤、また接着剤の熱圧着後の耐熱性を高めるための各種架橋剤などの添加剤である。これらの添加剤は、フィルム状接着剤の特性を損わない程度の量で使用することができる。

【0018】以下に実施例を以て本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0019】

##### 【実施例】

(実施例1) 温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥室素ガス導入管を備えた四つ口のセパラブルフラスコ中に、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB) 29.23 g (0.1モル) を300 g のN-メチル-2-ピロリドン(NMP) に溶解させ、4,4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA) 31.02 g (0.1モル) を30分間かけて粉状のまま徐々に添加した後2時間攪拌を続けた。この間ずっと乾燥室素ガスを流しておき、更にODPAを添加する前から氷浴で冷却し、系を反応の間ずっと20℃に保っておいた。

【0020】次いで、この系にキシレン60 g を添加し、乾燥室素導入管を外して、代りにディーンスターチ還流冷却管を取付け、氷浴を外してオイルバスで加熱して系の温度を上昇させる。イミド化に伴って生じる水をトルエンとの共沸により系外へ除去しながら加熱を続け、150～160℃でイミド化を進めて水が発生しなくなった5時間後に反応を終了させた。このポリイミドワニスを30リットルのメタノール中に攪拌しながら1時間かけて滴下し、樹脂を沈澱させ、濾過して固形分のみを回収した後、真空乾燥機中にて減圧下120℃で5時間乾燥させた。このようにして得られたポリイミド樹脂のFT-IRスペクトルを測定し、 $1650 cm^{-1}$ に現れるイミド化前のアミド結合に基づく吸収と、 $1780 cm^{-1}$ に現れるイミド環に基づく吸収からイミド化率を求めたところ、100%イミド化されていることが判った。

【0021】このポリイミド樹脂をジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)に溶解させ、濃度10%に調整した。このワニスに、平均粒径 $2 \mu m$ の窒化ホウ素を樹脂分に対して120wt%添加し、三本ロールを用いて混合してペーストを得た。アプリケーションタを用いてこのペーストを表面研磨されたテフロン板の上にキャストし、乾燥機中で120℃、5時間加熱処理をすることによって溶剤を揮散させ、テフロン基板から剥がして、厚み $25 \mu m$ のフィルムを作成した。このフィルムから、 $3 mm \times$

3.5mm角の大きさを切出し、銅製のリードフレームと、3mm×3.5mm角の大きさのシリコンチップの間に挟み、230℃のホットプレート上で500gの荷重をかけ(約4.76kgf/cm<sup>2</sup>)、5分間熱圧着した後、室温まで冷却してブッシュブルゲージで剪断強度を測定したところ、10kgf以上の値のところでシリコンチップが破壊して正確な剪断強度が得られない程、強固に接着していた。次に、260℃のホットプレート上に10秒間、同様の接着サンプルを置いて剪断強度を測定したところ、1.3kgfの強度が得られた。破壊のモードは凝集破壊であり、リードフレームにもチップにもフィルムの一部が残っていた。またフィルムにはボイドは全く認められなかった。このフィルムの熱伝導率と体積抵抗率を測定したところ、それぞれ2.5[W/(m・K)]、 $1 \times 10^{15}$ [Ω-cm]であり、高熱伝導性で絶縁性に優れていることが確認できた。

【0022】(実施例2) 酸無水物成分として、ODPA 18.61g (0.06モル)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA) 12.89g (0.04モル)及びジアミン成分として、APB 14.62g (0.05モル)、2,4-ジアミノトルエン 6.11g (0.05モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(APDS) 2.49g (0.01モル)を用いた以外は実施例1と同様の方法によってポリイミド樹脂を得、イミド化率を測定したところ、100%であった。この樹脂をジグライムとブチルセルソルブアセテート(BCA)の1対1混

合溶媒で溶解し、濃度15%に調整した。

【0023】このワニスに、平均粒径3μmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を樹脂分に対し150wt%添加し、三本ロールで混合してペーストを得た。このペーストをアブリケータを用いて表面研磨したテフロン板の上にキャストし、乾燥機中で120℃、5時間加熱処理をすることによって溶剤を揮散させ、テフロン基板から剥がして厚さ25μmのフィルムを作成した。このフィルムから3mm×3.5mm角の大きさを切り出し、銅製のリードフレームと3mm×3.5mm角の大きさのシリコンチップの間に挟み、300℃のホットプレート上で500gの荷重を10秒かけ接着した。室温で剪断強度を測定したところ、10kgf以上でシリコンチップが破壊した。次に、260℃のホットプレート上に10秒間、同様の接着サンプルを置いて剪断強度を測定したところ、3.2kgfであった。接着フィルム面にはボイドは全く認められなかった。このフィルムの熱伝導率と体積抵抗率を測定したところ、それぞれ1.1[W/(m・K)]、 $1 \times 10^{16}$ [Ω-cm]であり、高熱伝導性で絶縁性に優れていることが確認できた。

【0024】(実施例3～5及び比較例1～5)ポリイミド樹脂の組成、イミド化時間、高熱伝導性フィラーの種類、添加量以外は全て実施例1の方法と同様に行ない、表1の結果を得た。

【0025】

【表1】

|      | 樹脂組成(モル)                       |                              | イミド<br>化時間<br>(時間) | イミド<br>化率<br>(%) | フィラ-<br>平均粒径                                  | フィラ-<br>添加量<br>対樹脂分(%) | 熱圧着条件     |                           |           | 剪断強度(kgf) |      | 接着<br>強度<br>(kgf) | 熱伝導<br>率<br>W/(m・K) | 体積<br>抵抗率<br>(Ω-cm) |
|------|--------------------------------|------------------------------|--------------------|------------------|---|------------------------|-----------|---------------------------|-----------|-----------|------|-------------------|---------------------|---------------------|
|      | 酸二無水物                          | ジアミン                         |                    |                  |   |                        | 温度<br>(℃) | 圧力<br>kgf/cm <sup>2</sup> | 時間<br>(秒) | 室温        | 260℃ |                   |                     |                     |
| 実施例3 | ODPA *1(0.07)<br>BTDA *2(0.03) | APB *3(0.05)<br>DDE *4(0.06) | 5.0                | 95               | 800 2μm                                       | 300                    | 300       | 5                         | 30        | >10       | 2.6  | 無                 | 1.8                 | $1 \times 10^{14}$  |
| 実施例4 | ODPA (0.10)                    | APB (0.11)                   | 5.0                | 100              | 800 3μm<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2μm | 80<br>220              | 270       | 5                         | 30        | >10       | 1.9  | 無                 | 2.7                 | $1 \times 10^{15}$  |
| 実施例5 | ODPA (0.10)                    | APB (0.06)<br>TDA *5(0.05)   | 5.0                | 100              | SiC 2μm<br>Al 3μm                             | 50<br>80               | 250       | 10                        | 30        | >10       | 2.8  | 無                 | 2.6                 | $1 \times 10^{10}$  |
| 比較例1 | ODPA (0.05)<br>BTDA (0.05)     | APB (0.04)<br>DDE (0.06)     | 5.0                | 95               | 800 3μm                                       | 200                    | 300       | 50                        | 30        | 2.8       | <0.5 | 無                 | 1.3                 | $1 \times 10^{15}$  |
| 比較例2 | ODPA (0.10)                    | APB (0.11)                   | 5.0                | 100              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2μm            | 25                     | 250       | 5                         | 10        | >10       | 3.5  | 無                 | 0.05                | $1 \times 10^{16}$  |
| 比較例3 | ODPA (0.10)                    | APB (0.11)                   | 5.0                | 100              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2μm            | 1000                   | 300       | 50                        | 30        | <0.5      | <0.5 | 無                 | 2.9                 | $1 \times 10^{12}$  |
| 比較例4 | ODPA (0.10)                    | APB (0.11)                   | 5.0                | 100              | SiO <sub>2</sub> 3μm                          | 300                    | 300       | 5                         | 30        | >10       | 1.2  | 無                 | 0.27                | $1 \times 10^{15}$  |
| 比較例5 | ODPA (0.50)<br>BTDA (0.50)     | APB (0.70)<br>TDA (0.40)     | 1.0                | 60               | 800 2μm                                       | 300                    | 300       | 5                         | 30        | 3.5       | <0.5 | 有                 | 0.10                | $1 \times 10^{15}$  |

(注) \*1: 4,4'-ベンジジン酸二無水物  
\*2: 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物  
\*3: 1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン  
\*4: 4,4'-ジアミノトルエン  
\*5: 2,4-ジアミノトルエン

【0026】実施例1、2並びに表1の実施例3～5のように、ODPAとAPBが全体の樹脂組成のうち、モル数の割合で0.5～1.0であり、酸無水物とジアミンのモル比が0.8～1.2の範囲にあり、イミド化率が80%以上の

ポリイミドを用いて、熱伝導率5.0[W/(m・K)]以上のフィラーを均一分散してフィルム化したものは、300℃以下の比較的低い温度で、しかも10kgf/cm<sup>2</sup>という比較的低い圧力で、10秒間という短時間の熱圧着条件で強固な接

着強度が得られ、さらに260℃という高温においても1kgf以上の接着強度を有していた。また得られた接着層の熱伝導率も $1.0[W/(m \cdot K)]$ 以上で高熱伝導性を有し、絶縁性も体積抵抗率で $10^{10}[\Omega \cdot cm]$ 以上あった。

【0027】一方、比較例1のようにODPA、APBの全体の樹脂組成に占める割合がモル比で0.5未満となると、300℃、50kgf/cm<sup>2</sup>、30秒の熱圧着条件では十分な接着強度が得られなかった。比較例2のようにフィラーの添加量が樹脂分に対して30wt%未満になると、十分な熱伝導率が得られなかった。また逆に比較例3のようにフィラーの添加量が90wt%を越えると、接着成分である樹脂の相対量が減少し、十分な接着強度が得られなかった。比較例4のように熱伝導率 $5.0[W/(m \cdot K)]$ 以下のフィラーを用いると、十分な熱伝導率が得られなかつ

た。比較例5のようにイミド化率が80%未満であると、熱圧着後のフィルム面にボイドが発生してしまうため、十分な接着強度が得られなかった。以上のように本発明の条件以外では良好な結果を得ることができなかった。

【0028】

【発明の効果】本発明の熱圧着可能なフィルム状接着剤は、銅、シリコンなどの金属、セラミックスへの接着性に優れており、室温だけでなく、260℃のような半田溶融温度でも十分な接着強度を有する耐熱性に優れたものである。また接着層は高熱伝導性を有し、熱放散性に優れていた。しかも従来にない、低温、低圧、短時間で熱圧着できる量産性の点においても有利な高熱伝導性フィルム状接着剤を得ることができる。